

97-481798/45	A85 L03	BADI 96.03.29	*DE 19612769-A1	A(4-F1A, 8-R1, 12-E9) L(3-E4A)
BASF AG	96.03.29 96DE-1012769 (97.10.02) H01M 8/02, C08G 65/32, 81/00, H01M 8/10, C08L 53/00, H01M 4/62			
Mixture containing ester of multivalent alcohol - used as solid electrolyte or separator for electrochemical cells	C97-153226			
Addnl. Data:	BRONSTERT B, MOEHWALD H			

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑩ DE 196 12 769 A 1

⑤ Int. Cl. 6:

**H 01 M 8/02**

H 01 M 8/10

H 01 M 4/62

C 08 G 81/00

C 08 G 65/32

C 08 L 53/00

// C08F 20/10 (C08L

53/00,33:00,67:00,

71:00)

⑦ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦ Erfinder:

Bronstert, Bernd, Dr., 67166 Otterstadt, DE;  
Möhwald, Helmut, Dr., 76855 Annweiler, DE

⑤ Als Trägermaterial für Festelektrolyten oder Separatoren für elektrochemische Zellen geeignete Gemische

⑤ Als Festelektrolyt oder Separator für elektrochemische Zellen mit Lithiuminterkalationsverbindungen geeignete Mischung I enthaltend ein Gemisch II bestehend aus  
a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III mit einer Primärpartikelgröße von zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$  und  
b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von  
b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Esters V aus  
a) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält, und  
b) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure VII, und  
b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette, wobei die Gewichtsanteile des Gemisches II an der Mischung I 35 bis 100 Gew.-% beträgt.

DE 196 12 769 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 97 702 040/489

9/27

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft als Trägermaterial für Festelektrolyte oder Separatoren für elektrochemische Zellen mit Lithiuminterkalationsverbindungen geeignete Mischung I enthaltend ein Gemisch II bestehend aus

- a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III mit einer Primärpartikelgröße von zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$  und
- b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
  - b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Esters V aus
    - α) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält, und
    - β) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure VII, und
  - b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

wobei die Gewichtsanteile des Gemisches II an der Mischung I 35 bis 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Gemische in Festelektrolyten, Separatoren und elektrochemischen Zellen, Festelektrolyte, Separatoren und elektrochemische Zellen, die ein solches Gemisch enthalten, sowie elektrochemische Zellen mit solchen Festelektrolyten und Separatoren.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343 – 397.

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie allgemein bekannt, beispielsweise aus DE-A 43 28 785, Lithiumionen und Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickelionen enthaltende Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  oder  $\text{LiNiO}_2$  beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können wie Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der kleinen Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern.

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Pigmente werden dabei üblicherweise auf Ableitelektroden mittels eines Bindemittels fixiert.

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Mischoxid.

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für die Lithiumkationen aber durchgängige Schicht, ein sogenannter Festelektrolyt oder Separator.

Festelektrolyte und Separatoren bestehen bekanntermaßen aus einem Trägermaterial, in das eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung zur Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit und üblicherweise weitere Zusatzstoffe wie Lösungsmittel inkorporiert werden.

Unter einem Festelektrolyt versteht man dabei ein Material, das entweder lösungsmittelfrei in den elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann, oder das im Falle der Verwendung eines Lösungsmittels dieses weitestgehend physikalisch gebunden enthält.

Unter einem Separator versteht man eine solche Trennschicht, zu deren Betrieb in einer elektrochemischen Zelle ein Lösungsmittel erforderlich ist und die das Lösungsmittel nicht im wesentlichen physikalisch gebunden enthält.

Zur Herstellung der Festelektrolyte oder Separatoren trägt man eine Lösung aus dem Trägermaterial, der Lithiumkationen enthaltenden Verbindung und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe auf einen Träger auf, wonach man das Lösungsmittel abdampft.

Als Trägermaterial wurden bisher hochresistente Polymere vorgeschlagen (US-A 5296318, US-A 5429891), z. B. ein Copolymerisat aus Vinylidendifluorid und Hexafluorpropen.

Derartige Polymere sind aber nicht nur teuer, sondern lassen sich auch nur schlecht in Lösung bringen. Ferner erhöhen sie den Widerstand der Zelle beträchtlich aufgrund ihrer nur unbefriedigenden Lithiumkationen-Leitfähigkeit, so daß man bereits bei der Herstellung der isolierenden Schicht den Elektrolyten, der üblicherweise aus einer Lithiumkationen enthaltenden Verbindung, wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$  oder  $\text{LiSbF}_6$  und einem organischen Lösungsmittel wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat besteht, zuzugeben hat (US-A 5296318, US-A 5429891). Außerdem lassen sich derartige Polymere nur sehr schwer zu ausreichend leitfähigen Festelektrolyt- oder Separatorschichten verarbeiten. So müssen zum Beispiel hohe Anteile von Weichmachern, z. B. Di-n-Butylphthalat und von pyrogenen Kieselsäuren zugesetzt werden um einerseits eine ausreichende Verfilmung und Kohäsion der Elektrolytschicht und die Verklebbarkeit mit den Elektrodenschichten und andererseits eine ausreichende Leitfähigkeit und Permeabilität für Lithiumkationen zu gewährleisten. Der Weichmacher muß dann vor Inbetriebnahme der Batterien durch einen im technischen Maßstab überaus schwierigen und teuren

Extraktionsschritt quantitativ aus dem Schichtverbund von Anode, Festelektrolyt- oder Separatorschicht und Kathodenschicht entfernt werden. Verbleiben auch nur geringe Spuren des Weichmachers in dem Schichtverbund kann eine ausreichende Zyklenfestigkeit der Batterie nicht erreicht werden.

Ferner weisen die genannten Trägermaterialien einen niedrigen Erweichungspunkt auf, so daß bei erhöhten Betriebstemperaturen der elektrochemischen Zelle plastische Verformungen der elektronisch isolierenden Polymerschicht mit Veränderungen der Schichtdicke eintreten können. Dies kann z. B. beim Ladevorgang zu örtlich unterschiedlichem Ionentransport führen mit der Gefahr eines stellenweise unterschiedlichen Ladezustandes oder gar einer dendritischen Lithiummetallabscheidung. Außerdem kann im Falle extremer Übertemperatur z. B. im Falle eines Kurzschlusses das Trägermaterial durchschmelzen und ein Brand oder eine Explosion ausgelöst werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuhelfen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten zur Herstellung von Festelektrolyten oder Separatoren geeigneten Gemische gefunden.

Als Feststoff III kommen in erster Linie anorganische Pigmente wie Oxide, beispielsweise Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid, wie Mischoxide, beispielsweise der Elemente Silizium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan, wie Carbonate, beispielsweise Calciumcarbonat oder Lithiumcarbonat, wie Phosphate, beispielsweise Apatite, wie Nitride, wie Carbide, und feinteilige organische Pigmente oder Pigmentdispersionen z. B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen oder andere Thermoplasten, Duromeren oder Mikrogele sowie Mischungen solcher Pigmente in Betracht.

Besonders geeignet sind dabei basische Pigmente. Unter basischen Pigmenten sollen dabei solche verstanden werden, deren Mischung mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungsmittel aufweist.

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitestgehend unlöslich und nicht quellbar sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert sein. Besonders geeignet sind Pigmente, die eine Primärpartikelgröße von zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen. Der Schmelzpunkt der Pigmente sollte über der für die elektrochemische Zelle übliche Betriebstemperatur liegen, wobei sich Schmelzpunkte von über 150°C als besonders günstig erwiesen haben.

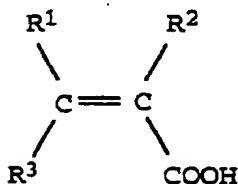
Als mehrwertige Alkohole VI kommen in erster Linie Alkohole mit 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, vorzugsweise zwei-, drei und vierwertige Alkohole in Betracht, die in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole wie Polymerisationsprodukte von Alkyleneoxiden, beispielsweise Isobutylenoxid, Propylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, sowie Mischungen solcher Verbindungen. Alkohole VI mit mehr als zwei alkoholischen OH-Gruppen können niedermolekulare Alkohole mit mehr als zwei alkoholischen OH-Gruppen, wie Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole enthalten.

Die Alkohole VI sollten ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 5000, vorzugsweise 200 bis 1000, insbesondere 300 bis 800 aufweisen.

Derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise unter den Marken Pluriol® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar.

Die Alkohole VI sind erfindungsgemäß über mindestens eine, vorzugsweise alle der freien alkoholischen Hydroxylgruppen mit einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure VII verestert.

Besonders geeignete  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren sind dabei solche der Formel



in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ -Alkyreste darstellen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind. Es können auch Gemische solcher Carbonsäuren eingesetzt werden.

Als Verbindung VIII kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel von mindestens 5000, vorzugsweise 5000 bis 20000000, insbesondere 100000 bis 6000000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen VIII sind beispielsweise Polyether und Copolymeren, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung VIII, aufweist:

5

10

15

20

25

30

35

40

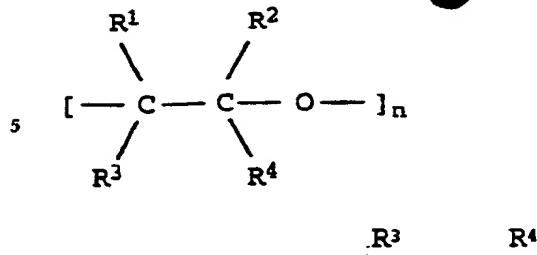
45

50

55

60

65



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silizium enthalten können.

15 Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand, et. al, Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131 – 136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

Die Verbindung VIII kann auch aus Mischungen solcher Verbindungen bestehen.

20 Die Gemische II sollen erfahrungsgemäß zu 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% aus einem Feststoff III und zu 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% einer polymeren Masse IV bestehen, wobei die Verbindung VIII des Polymerisat IV vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000 aufweisen sollte. Die Polymerisate IV können durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat IV einer Verbindung V und 0 bis 100 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymerisat IV einer Verbindung VIII erhalten werden.

25 Zur Herstellung der Mischung I, die ein Gemisch II in Mengen von 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die Mischung I enthalten sollte, kann eine Mischung aus einem Feststoff III, einer Verbindung V, gegebenenfalls einer Verbindung VIII, und üblichen Zusatzstoffen wie Weichmacher, vorzugsweise polyethylenoxidhaltige oder polypropylenoxidhaltige Weichmacher, wie polare aprotische Lösungsmittel, die Lithiumionen solvatisieren, wie Ester, beispielsweise Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, oder Nitrile, beispielsweise Acrylnitril, oder wie Dispergatoren insbesondere mit Tensidstruktur, in einem anorganischen, vorzugsweise organischen flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder dispergiert werden, wobei die Mischung eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 50000 mPas aufweisen sollte, und anschließend in an sich bekannter Weise, wie Spritzbeschichtung, Gießen, Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichtung, Bedrucken im Hoch-, Tief- oder Flachdruck oder Siebdruckverfahren, auf ein Trägermaterial aufgetragen werden. Die weitere Verarbeitung kann wie üblich erfolgen, z. B. durch Entfernen des Verdünnungsmittels und Aushärten des Bindemittels.

30 Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Ethylacetat und Butylacetat und Ketone insbesondere Aceton, Ethylmethylketon und Cyclohexanon. Es können auch Mischungen solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

35 Als Trägermaterial kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ebenso können temporäre Zwischenträger, wie Folien, insbesondere Polyesterfolien wie Polyethylterephthalatfolien verwendet werden. Solche Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht vorzugsweise aus Polysiloxanen versehen sein.

40 Ebenso kann die Herstellung der Festelektrolyte und Separatoren thermoplastisch beispielsweise durch Spritzgießen, Schmelzgießen, Pressen, Kneten oder Extrudieren gegebenenfalls mit anschließendem Kalandrierschritt der beschriebenen Mischung I erfolgen.

45 Nach der Filmbildung der Mischung I können flüchtige Komponenten, wie Lösungsmittel oder Weichmacher, entfernt werden.

50 Die Vernetzung der Verbindung V und gegebenenfalls Verbindung VIII kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 200 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad, UV- oder sichtbarem Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyl-triphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV zugegeben werden und die Vernetzung innerhalb von im allgemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann, durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen von über 60°C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV zugeben kann, durch elektrochemisch induzierte Polymerisation oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysator in erster Linie Säuren, vorzugsweise Lewissäuren wie BF<sub>3</sub>, oder insbesondere LiBF<sub>4</sub> oder LiPF<sub>6</sub> in Betracht kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren wie LiBF<sub>4</sub> oder LiPF<sub>6</sub> können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

55 Soll die Mischung I oder das Gemisch II als Festelektrolyt in einer elektrochemischen Zelle eingesetzt werden, so sollten eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung, ein sogenanntes Leitsalz, und weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, ein sogenannter Elektrolyt, inkorporiert werden.

60 Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Suspension beigemischt oder nach der Herstellung der Schicht in die Schicht eingebracht werden.

Als Leitsalze eignen sich insbesondere Verbindungen wie  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  sowie Mischungen solcher Verbindungen.

Als organische Elektrolyte kommen die üblichen organischen Verbindungen, bevorzugt Ester wie Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat, Dimethylenkarbonat und Diethylenkarbonat oder Mischungen solcher Verbindungen in Betracht.

Für elektrochemische Zellen geeignete erfundungsgemäße Festelektrolyte und Separatoren sollten vorteilhaft eine Dicke von 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 20 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Die erfundungsgemäßen Mischungen I, Gemische II können in elektrochemischen Zellen als alleiniger Festelektrolyt oder Separator oder im Gemisch mit anderen Festelektrolyten oder Separatoren eingesetzt werden.

5

10

### Beispiele

#### Beispiel 1

75 g eines mit Epoxisilan hydrophobierten Wollastonit (Tremin® 800 EST, Firma Quarzwerke Frechen) mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$ , dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit einem Schnellrührer in 300g Toluol dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 12,5 g eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) gegeben.

15

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 300  $\mu\text{m}$  auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 40  $\mu\text{m}$  dicker Film erhalten, der unter Argonatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand unter einem Feld aus superaktinischen Leuchtstoffröhren (TL 09, Firma Philips) photovernetzt wurde.

20

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1mm wurden ohne zu brechen toleriert.

25

Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

30

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquelle von unter 50 Gew.-%.

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

35

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 2

60 g Wollastonit mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$ , dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit einem Schnellrührer in 200g Tetrahydrofuran (THF) dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 13,3 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 13,3 g eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft), 13,3 g eines in THF löslichen Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Copolymeren (Kynarflex® 2850, Firma ELF-Atochem) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) gegeben.

40

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 500  $\mu\text{m}$  auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 50  $\mu\text{m}$  dicker Film erhalten, der unter Stickstoffatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand unter einem Feld aus superaktinischen Leuchtstoffröhren (TL 09, Firma Philips) photovernetzt wurde.

45

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1mm wurden ohne zu brechen toleriert.

50

Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

55

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquelle von unter 50 Gew.-%.

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

60

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Beispiel 3

60 g Quarzmehl (Silbond® 800 EST, Firma Quarzwerke Frechen) mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$ , dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 7,5 aufwies, wurde mit einem Schnellrührer in 250g Tetrahydrofuran (THF) dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 13,3 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 3.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 13,3 g eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 13,3 g eines in THF löslichen Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Copolymeren (Kynarflex® 2850,

65

5 Firma ELF-Atochem) gegeben.

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 500 µm auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 50 µm dicker Film erhalten, der unter Stickstoffatmosphäre durch Bestrahlung mit Elektronen bei 150 kV-Beschleunigungsspannung mit einer Dosis von 30 Mrad vernetzt wurde.

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert.

Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

10 Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquellung von unter 50 Gew.-%.

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

15

#### Beispiel 4

60 g eines mit Methacrylsilan hydrophobierten Wollastonit mit einer mittleren Partikelgröße von 3 µm, dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit einem Schnellrührer in 200g Tetrahydrofuran (THF) dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 13,3 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 13,3 g eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft), 13,3 g eines in THF löslichen Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Copolymeren (Kynarflex® 2850, Firma ELF-Atochem) und 0,02 g Azobisisobutyronitril gegeben.

20 Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 500 µm auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 50 µm dicker Film erhalten, der unter Stickstoffatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand unter einem Feld aus superaktinischen Leuchtstoffröhren (TL 09, Firma Philipps) photovernetzt wurde.

25 Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert.

Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

30 35 Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquellung von unter 50 Gew.-%.

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

40

#### Vergleichsbeispiel 1

45 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 12,5 g eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) wurden in 200 g THF gelöst.

Anschließend wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 750 µm auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 40 µm dicker Film erhalten, der unter Argonatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand unter einem Feld aus superaktinischen Leuchtstoffröhren (TL 09, Firma Philipps) photovernetzt wurde.

50 Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert. Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine befriedigende Quellresistenz.

55 Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquellung von unter 150 Gew.-%, wobei eine erhebliche Größen- und Dickenänderung des Films erfolgte.

Die Festigkeit war deutlich geringer als in den Beispielen 1 bis 3.

60 In Lithiumionenbatterien führte der Film durchweg zum Versagen der Zellen durch zu hohe Selbstentladungsraten oder Mikrokurzschlüsse.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

#### Vergleichsbeispiel 2

65 75 g eines mit Epoxisilan hydrophobierten Wollastonit (Tremin® 800 EST, Firma Quarzwerke Frechen) mit einer mittleren Partikelgröße von 3 µm, dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit einem Schnellrührer in 300g Toluol dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 12,5 g

eines Methacrylsäurediesthers eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) gegeben.

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 300 µm auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60°C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 40 µm dicker Film erhalten. 5

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1mm wurden ohne zu brechen toleriert.

Der Film zeigte nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur kleine kreisförmige sphärolitartigen Polyethylenoxidkristallzonen und in den genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten keine ausreichende Quellresistenz. Bereits nach wenigen Minuten Quellzeit entstehen Risse oder der Film verklebt, so daß der gequollene Film nicht mehr handhabbar ist. 10

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

### Vergleichsbeispiel 3

15

Gemäß US-A. 5429891, Beispiel 1 (F), wurden zu einer Mischung aus 30 g eines Vinyliden-Hexafluorpropen-Copolymeren (Kynarflex® 2822, Firma ELF-Atochem), 20 g einer silanisierten pyrogenen Kieselsäure (Aerosil R974, Firma Degussa), deren wässrige Suspension einen pH-Wert von 7 aufweist, 50 g Dibutylphthalat (Palatinol C, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 200 g Aceton 5 Gew.-% bezogen Dibutylphthalat an Trimethylolpropantrimethacrylat gegeben. 20

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 750 µm auf eine Glasplatte aufgetragen, 15 Minuten im Luftstrom getrocknet und zwischen 0,075 mm dicke Mylar®-Schichten eingebettet. Die 100 µm starke Filmschicht wurde anschließend durch Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 4,5 MeV mit einer Dosis von 5 Mrad durch Bestrahlung vernetzt, wobei pro Bestrahlungsdurchgang eine Dosis von 2,5 Mrad eingesetzt wurde. 25

Der flexible Film wies eine gute Biegefestigkeit auf.

Vor dem Einsatz des Films in Lithium-Ionen-Batterien war eine aufwendige Entfernung des Weichmachers durch Extraktion aus dem Film erforderlich, da ansonsten durch Vergiftung der Elektroden eine nur mangelhafte Zyklenfestigkeit erreicht wird. Zur Entfernung des Weichmachers wurde der Film fünfmal je 10 Minuten mit dem 50-fachen des Filmgewichts an Diethylether bei Raumtemperatur extrahiert. Nach der Entfernung des Weichmachers ist der Film instabil und bricht leicht beim Biegen. 30

Der weichmacherfreie Film zeigte in den genannten ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen. 35

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

40

45

50

60

65

Tabelle 1

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
Festigkeit mit Weichmacher	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	2
Extraktion	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	entfällt	nötig
Festigkeit ohne Weichmacher	2	1	1	1	2	5	5
Quellresistenz	2	2	2	2	3	5	2
Festigkeit nach dem Quellen	2	2	2	2	4	6	2
Leitfähigkeit	2	2	2	2	2	4	2
Kurzschlußfestigkeit	1	1	1	1	4	6	1
Zyklenfestigkeit	1	1	1	1	5	6	2

Noten: 1 sehr gut

2 gut

3 befriedigend

4 mangelhaft

5 schlecht

6 zu schlecht, Test nicht durchführbar

## Patentansprüche

1. Als Festelektrolyt oder Separator für elektrochemische Zellen mit Lithiuminterkalationsverbindungen

geeignete Mischung I enthaltend ein Gemisch II bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III mit einer Primärpartikelgröße von zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$  und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Esters V aus

    a) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält, und

    b) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure VII, und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

wobei die Gewichtsanteile des Gemisches II an der Mischung I 35 bis 100 Gew.-% beträgt.

2. Gemisch II nach Anspruch 1 enthaltend einen Feststoff III mit einem Schmelzpunkt von mindestens 150°C.

3. Gemisch II nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend einen basischen Feststoff III.

15

4. Gemisch II nach den Ansprüchen 1 bis 3 enthaltend ein Polyalkylenoxid als Polyol VI.

5. Gemisch II nach den Ansprüchen 1 bis 4 enthaltend Acrylsäure oder Methacrylsäure als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäure VII.

6. Gemisch II nach den Ansprüchen 1 bis 5 enthaltend Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid als Verbindung VIII.

20

7. Verwendung der Gemische II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Festelektrolyten oder Separatoren.

8. Festelektrolyt, enthaltend ein Gemisch II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

9. Separator, enthaltend ein Gemisch II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

10. Verwendung von Gemischen II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von elektrochemischen Zellen.

25

11. Elektrochemische Zellen, enthaltend ein Gemisch II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

12. Elektrochemische Zellen, enthaltend einen Festelektrolyten gemäß Anspruch 8.

13. Elektrochemische Zellen, enthaltend einen Separator gemäß Anspruch 9.

14. Elektrochemische Zellen, enthaltend ein Gemisch II gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Bindemittelkomponente in mindestens einer Elektrode.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -